Ueber die Mitscherlich'sche Phosphorprüfung bei Gegenwart von Alkohol.

Von

J. Habermann und A. Oesterreicher.

(Mittheilung aus dem Laboratorium für allgemeine und analytische Chemie an der technischen Hochschule in Brünn.)

Die Prüfung auf giftigen Phosphor ist eine Aufgabe, welche in der gerichtlichen Chemie nicht selten zu lösen ist. Es muss deshalb als ein günstiger Umstand angesehen werden, dass wir in der Methode von E. Mitscherlich ein Verfahren besitzen, welches gestattet, ausserordentlich geringe Mengen dieses Giftes in eben so einfacher wie verlässlicher Weise nachzuweisen, und welches sich in der langen Zeit, die seit seiner Veröffentlichung vergangen ist, vortrefflich bewährt hat.

Bedauerlicherweise wird das Eintreten des Phosphorleuchtens, auf welchem das Mitscherlich'sche Verfahren basirt, durch die Gegenwart von einer Reihe von Substanzen gänzlich verhindert oder erheblich verzögert, und dadurch die Anwendbarkeit der Methode wesentlich eingeschränkt, und zwar insbesondere deshalb, weil mehrere dieser Substanzen, wie zum Beispiel Alkohol, zu den allergewöhnlichsten Gebrauchsgegenständen gehören.

Zu den Substanzen, welche das Eintreten des Phosphorleuchtens nur verzögern, ohne es dauernd zu hindern, gehören Aether und Alkohol, welche, wenn sie in einer wässerigen Flüssigkeit enthalten sind, beim Destilliren derselben zuerst und ziemlich schnell in die Vorlage übergehen, worauf dann das Phosphorleuchten sehr gut eintritt. Nach meinen Beobachtungen ist diese Angabe, welche sich in allen Lehrbüchern der analytischen und gerichtlichen Chemie findet, in der allgemeinen Fassung insofern nicht zutreffend, als auch der Alkohol das Phosphorleuchten

unter Umständen dauernd verhindern kann. Dies ist insbesondere dann der Fall, wenn die Mengen von Phosphor, welche in nichtoxydирtem Zustande bei Vornahme der Prüfung noch vorhanden waren, sehr gering sind. Man wird dann allerdings unter Umständen im Destillat, nachdem man es mit Chlor oder Bromwasser oxydirt hat, mit Ammoniummolybdat Phosphorsäure nachweisen können, ohne indessen das bei der Mitscherlich'schen Methode unserer Auffassung nach geradezu entscheidende Phosphorleuchten beobachtet zu haben. Die Richtigkeit dieser Auffassung geht aus der Beobachtung von Franc. Selmi hervor, welcher über die Aufsuchung von Phosphor im Harn bei Vergiftungsfällen nach dem im Band 13 der Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft in Berlin enthaltenen Auszuge seiner Abhandlung auf Seite 2094 folgende Mittheilung macht: »Die alkoholische Lösung des Harns wurde in einem Strom von Kohlensäure destillirt, welcher in Silbernitrat geleitet wurde. Auch hier liess sich ein Phosphorgehalt der Kohlensäure nachweisen.« Und auf Seite 2095 heisst es: »Ebenso liess sich ein Phosphorgehalt der Kohlensäure nachweisen, welche während des Abdestillirens des Alkohols durch den Apparat geleitet wurde.«

Selmi hat demgemäss zweimal im alkoholischen Destillat Phosphor nachgewiesen, ohne dass vorher, weil er im Kohlensäurestrom arbeitete, Phosphorleuchten beobachtet werden konnte. Da nun Alkohol für sich, wie allgemein angegeben wird, das Leuchten verhindert, so kann es keinem Zweifel unterliegen, dass beim Destilliren einer Flüssigkeit, welche gleichzeitig Alkohol und gelben Phosphor enthält, gleich in den ersten Antheilen des alkoholischen Destillates Phosphor enthalten sein wird, auch wenn Leuchten nicht beobachtet werden konnte. Sind nun die Phosphormengen der ursprünglichen Flüssigkeit sehr gering, die Alkoholmengen hingegen relativ reichlich, so muss nothwendigerweise der Fall eintreten, dass aller Phosphor längst in das Destillat übergegangen ist, bevor der Alkohol bis zu jener Verdünnung abdestillirt ist, bei welcher er das Eintreten des Phosphorleuchtens nicht mehr hindert. Man wird in dem Destillat sodann den Phosphor nach Ueberführung in Phosphorsäure nachweisen können, ohne das Leuchten beobachtet zu haben. Da nun andererseits F. Selmi wiederholt nachgewiesen hat ¹⁾, dass in Weingeist aufbewahrte, menschliche Leichentheile bei ihrer Zersetzung eine leicht flüchtige phosphorhaltige Substanz liefern

¹⁾ Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. zu Berlin **11**, 1691.

können, und dass ähnliche Substanzen auch bei langsamer Fäulniss von Eiweiss oder von Eidottern auftreten können, so erscheint es uns unter allen Umständen ganz unzulässig, aus dem Auffinden von Phosphorsäure im oxydirten Destillat, welches bei der Mitscherlich'schen Phosphorprobe resultirt, allein, und ohne dass Phosphorleuchten beobachtet wurde, auf das Vorhandensein von giftigem Phosphor im Untersuchungsobjecte zu schliessen.

Im Hinblick auf diesen Umstand glauben wir schon jetzt eine Reihe von Beobachtungen mittheilen zu sollen, durch welche wir den Beweis erbringen, dass das Phosphorleuchten auch beim Vorhandensein von reichlichen Alkoholmengen leicht und sicher eintritt, wenn man das Mitscherlich'sche Verfahren, oder vielmehr die von F. Mohr empfohlene Modification desselben, in verhältnissmässig einfacher Weise abändert. Diese Beobachtungen bilden einen Theil einer umfangreichen Arbeit über das Phosphorleuchten, welche wir noch nicht vollenden konnten, und deren Fertigstellung noch einige Zeit in Anspruch nehmen dürfte.

Die Wahrnehmungen, welche wir heute mitzutheilen in der Lage sind, gipfeln in der Thatsache, dass beim Destilliren einer Flüssigkeit, welche neben giftigem Phosphor mehr oder weniger reichliche Mengen von Alkohol enthält, mittelst des Mitscherlich'schen Apparates selbst bei den zu aller erst übergehenden Antheilen das Phosphorleuchten sofort auftritt, wenn man diese alkoholreichen Fractionen mit entsprechenden Mengen von destillirtem Wasser in Berührung bringt. Diesbezüglich wollen wir über die grosse Zahl von Experimenten die folgenden detaillirten Angaben machen:

Das obere, weitere Ende des beim Mitscherlich'schen Verfahren verwendeten Liebig'schen Kühlers erhielt einen zweifach durchbohrten Korkstopfen, dessen eine Bohrung den absteigenden Ast des Luftkühlers enthielt, während die andere Bohrung einen kleinen Hahntrichter trug, der mit destillirtem Wasser gefüllt wurde. Mit diesem so abgeänderten Apparate wurden folgende Versuche ausgeführt:

Versuch 1. Es wurden beim Versuche in Verwendung gezogen: 50 cc destillirtes Wasser, einige Tropfen concentrirter Schwefelsäure, ein Körnchen Eisenvitriol, ein Zündholzköpfchen und 10 cc Alkohol. Bei der Destillation trat weder im Luft- noch im Liebig'schen Kühler Phosphorleuchten auf. Wurde nach einiger Zeit dem Destillate (in der Vorlage) Wasser zugesetzt, so fand intensives Aufleuchten statt, jeder

folgende Tropfen des Destillates bedingte erneutes Aufleuchten. Beim Zufließen von Wassertropfen aus dem Kugeltrichter leuchtete bei fortgesetzter Destillation jeder Tropfen sehr stark auf.

Versuche 2, 3 und 4. Es wurden dieselben Bedingungen wie bei Versuch 1 eingehalten, doch betrugen die dem Wasser (50 cc) zugesetzten Alkoholmengen 15, respective 20 und 35 cc. Das Phosphorleuchten trat stets deutlich ein, insbesondere dann, wenn man bei merklicher Erwärmung des oberen Theiles des Kühlrohres aus dem Kugeltrichter tropfenweise Wasser zufließen liess, wobei unter sehr starkem Aufleuchten des Destillates in der Vorlage jeder einzelne hinzutretende Tropfen beim Herabfallen im Kühlrohre leuchtete.

Versuch 5. Angewendet wurden unter gleichen Bedingungen 50 cc Wasser und 50 cc Alkohol. Das Destillat leuchtete nach Verdünnung mit Wasser viel schwächer auf, die Lichterscheinung war von verhältnissmässig geringer Zeitdauer. Auch war es nothwendig, das Wasser aus dem Hahntrichter nicht mehr tropfenweise, sondern in dünnem Strahle ausfliessen zu lassen, wodurch im Kühlrohre ein leuchtendes Band auftrat.

Versuch 6. Es wurden ein Zündholzköpfchen nebst einem Körnchen Eisenvitriol, einigen Tropfen concentrirter Schwefelsäure und 50 cc absoluten Alkohols angewandt. Es trat keinerlei Phosphorleuchten, weder nach dem Verdünnen des Destillates mit Wasser noch beim Zufließenlassen von Wasser aus dem Kugeltrichter auf. Die Destillation wurde unterbrochen, der in dem Destillationskölbchen noch vorhandenen Flüssigkeit eine annähernd gleiche Wassermenge zugesetzt, und die Destillation fortgesetzt, worauf beim Verdünnen des nunmehrigen Destillates mit Wasser in dem vorgelegten Becherglase Phosphorleuchten eintrat, und das aus dem Hahntrichter bei fortgesetzter Destillation zufließende Wasser im Kühler ein leuchtendes Band erzeugte.

Bei einem siebenten Versuche, bei welchem die gleichen Substanzmengen wie beim ersten Versuche angewendet wurden, trat an die Stelle des Hahntrichters ein Wasserdampfzuleitungsrohr, das mit einem Kolben verbunden war, in welchem stundenlang vor Beginn der Destillation Wasser zum Sieden erhitzt wurde, so dass mit Sicherheit angenommen werden konnte, dass nur luftfreies Wasser zur Verwendung kam. Der Versuch lehrte, dass auch unter diesen Umständen das Wasser beim Uebergehen der Dämpfe des Destillationskölbchens in das absteigende Kühlrohr ein intensives Phosphorleuchten bewirkte, welches

an der Stelle anfang, wo die Verdichtung der Wasserdämpfe begann, und sich auch in der Vorlage fortsetzte. Die bei den Versuchen verwendeten Zündhölzchen enthielten im Mittel mehrerer Bestimmungen 0,0016 g Phosphor per Hölzchen.

Auf Grund dieser Versuche und zahlreicher anderer, deren Mittheilung wir unterlassen haben, weil sie in ihren Resultaten von den im Vorstehenden mitgetheilten nicht abweichen, glauben wir sagen zu können, dass das Phosphorleuchten bei der Destillation von Flüssigkeiten, welche neben giftigem Phosphor Alkohol enthalten, immer eintritt, wenn die alkoholischen Dämpfe, respective die aus denselben condensirte Flüssigkeit, mit genügenden Wassermengen zusammengebracht werden. Ausgenommen bleibt einzig und allein der Fall, wenn die zu prüfende Substanz neben giftigem Phosphor nur absoluten Alkohol enthält. Dieser Fall ist für die Praxis der Gerichtschemiker ohne Bedeutung und kann überdies leicht durch Wasserzusatz zu der zu prüfenden Flüssigkeit entsprechend abgeändert werden.

Die gemachten Beobachtungen führen für den Nachweis von giftigem Phosphor in Flüssigkeiten, welche Alkohol enthalten, zu folgenden zwei Abänderungen des Mitscherlich'schen Verfahrens:

1. Es wird in einem dunklen Raume, wie beim Mitscherlich'schen Verfahren, die Destillation der zu prüfenden Flüssigkeit eingeleitet, das Fortschreiten der heissen Dämpfe in der Luftkühlvorrichtung mit der Hand controlirt und wenn die Dämpfe in den oberen, weiteren Theil des Liebig'schen Kühlers gelangen, aus dem Hahntrichter Wasser zufließen gelassen, worauf bei Anwesenheit von giftigem Phosphor das Leuchten im Kühlrohre und eventuell auch in der Vorlage eintritt. Oder

2. Die Destillation der zu prüfenden Flüssigkeit wird in gewöhnlicher Weise bei Tageslicht vorgenommen, und das Destillat in einzelnen, am Beginne der Destillation kleinen Fractionen aufgefangen. Die einzelnen Fractionen werden jede für sich in einem dunklen Raume mit Wasser verdünnt, wobei, bei Gegenwart auch sehr geringer Phosphormengen, blitzartig oder andauernd auftretendes Phosphorleuchten beobachtet wird.

Zum Schlusse wollen wir noch Folgendes bemerken: In einer Notiz über eine Methode zum Nachweise von freiem Phosphor von P. Muckerji, welche in der »Zeitschrift für anorganische Chemie« Bd. XXVII erschienen

ist, heisst es auf Seite 74: »Es mag hier bemerkt werden, dass nach Fresenius'scher Feststellung der Mitscherlich'sche Phosphornachweis nur noch möglich ist, wenn in 150 *g* des zu untersuchenden Gemisches 1,5 *mg* Phosphor vorhanden sind.« Demgegenüber wollen wir anführen, dass schon Dr. G. Baumert in seinem trefflichen Lehrbuch der gerichtlichen Chemie auf Seite 161 sagt: »1 *mg* Phosphor in 200 000 facher Verdünnung bewirkt noch ein deutliches, circa halbstündiges Leuchten.« Aber selbst diese Angabe Baumert's ist noch allzu vorsichtig gehalten, und nach unseren Erfahrungen genügen noch erheblich geringere Phosphormengen als solche, wie sie durch das Verhältnis 1 : 200 000 ausgedrückt werden, um deutliches Leuchten, wenn auch nur während kurzer Zeit, eintreten zu lassen. Diese Angabe können wir durch Niemanden besser als durch Fresenius stützen. Denn in seiner, in der ganzen Welt gekannten und geschätzten »Anleitung zur qualitativen, chemischen Analyse« 16. Auflage, heisst es auf Seite 518: »Man kann, wenn man 150 *g* einer Masse zur Destillation verwendet, die nur 1,5 *mg* Phosphor, also nur $\frac{1}{100000}$ des Ganzen enthält, über 90 *g* abdestilliren, was über eine halbe Stunde dauert, ohne dass das Leuchten aufhört; selbst als Mitscherlich den Versuch nach einer halben Stunde unterbrach, den Kolben offen 14 Tage hinstellte, und dann die Destillation fortsetzte, trat das Leuchten wieder ungeschwächt ein.«

Das heisst doch wohl, dass auch nach Fresenius weit weniger als 1 *mg* Phosphor in 100 000 Theilen Substanz genügt, um das Phosphorleuchten noch sehr gut beobachten zu können, und wir verstehen es deshalb nicht, wie sich P. Muckerji auf Fresenius berufen konnte, um die Empfindlichkeit seiner interessanten, aber gerade in dieser Richtung mit dem Mitscherlich'schen Verfahren nicht concurrenzfähigen Methode in einem günstigen Lichte erscheinen zu lassen.